

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000125

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0413809
Filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 2005 / 000 125

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planché', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87

0 15 € TTC min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*04

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 2 W / 030103

REMISE DES PIÈCES DATE 23 DEC 2004 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0413809 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 23 DEC. 2004		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherche de Lyon BP 62 69192 Saint Fons France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 04118			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de surfaces non tissées			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		Rhodia Chimie SAS _____ _____ 26 Quai Alphonse Le Gallo 92 512 Boulogne Billancourt Cedex France France N° de télécopie (facultatif) _____ <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 23 DEC 2004 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0413809 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI DB 540 W / 191203
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom Prénom Cabinet ou Société Nationalité N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		Esson Jean-Pierre Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle France 11065 Centre de Recherches de Lyon BP 62 69 192 Saint Fons Cedex France 04 72 89 69 52 04 72 89 69 68
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence). AG
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Sûreté», indiquez le nombre de pages jointes		

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 100 rue de la République
 69001 LYON

ORDRE DE LA PRÉFECTURE
 69001 LYON

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous forme de
10 nappe.

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui consiste à mettre
15 en suspension des fibres dans un liquide contenant avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une surface collective pour réaliser une nappe qui est calandree et séchée pour former la surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé
20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le
25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

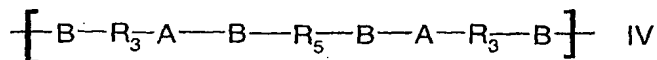
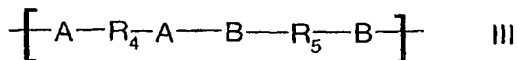
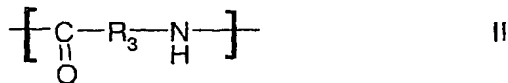
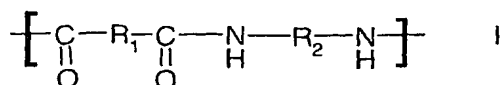
Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La cohésion de cette nappe
30 peut être obtenue selon différents procédés tels qu'imprégnation par une résine ou par thermoliation. Dans ce cas, certains filaments sont fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.

Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques présentant des propriétés permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques soit en évitant la génération de charges électrostatiques soit en permettant leur évacuation.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par le filage direct en fondu de filaments à partir d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés. caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières comprend au moins un polymère thermoplastique et au moins un additif modifiant polymérique comprenant au moins des



Dans lesquelles :

R₁, R₂, R₃, R₄ différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200.000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement

Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filament dans le dispositif d'étirage pneumatique ou une convergence de groupes de filaments pour former plusieurs fils multifilamentaires qui sont alimentés dans le dispositif d'étirage pneumatique puis disposés sur une surface réceptrice pour former une nappe.

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique présentant des propriétés permettant soit d'éviter la formation de charges électrostatiques soit de favoriser leur évacuation, les charges électrostatiques éventuellement générées à la surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration en additif polymérique modifiant dans la composition est comprise entre 1 % et 30 % en poids par rapport au poids de composition totale, avantageusement entre 1 % et 15 % en poids.

5 L'additif polymérique modifiant de l'invention comprend avantageusement une structure thermoplastique, de préférence de nature similaire à la structure du polymère thermoplastique de la composition, et une structure comprenant des chaînes polyoxyalkylènes. La structure thermoplastique peut être une structure polyester ou polyamide.

10 Comme polyesters convenables comme additifs polymériques modifiants pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

15 Comme polyamides convenables comme additifs polymériques modifiants de l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels.. Ces monomères présente avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des
20 fonctions amines, acides ou hydroxyles.

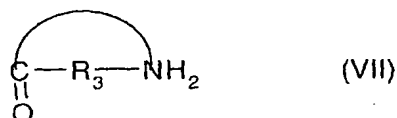
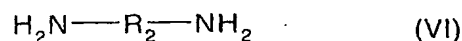
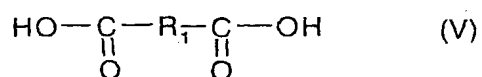
De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif polymérique modifiant est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités récurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant une modification de la capacité des polyamides à se charger électrostatiquement et d'évacuer les charges électrostatiques éventuellement formées.

30 Selon une autre caractéristique de l'invention, l'additif polymérique modifiant présente une viscosité en fondu plus faible que celle du polymère thermoplastique formant la base de la composition. Ainsi, lors de la fusion et du filage de la composition, l'additif permet de réduire la viscosité de la composition, ce qui permet de faciliter le filage et d'obtenir des fils de plus grande longueur.

Dans les formules ci-dessus, l'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylilène diamine ou leurs mélanges. Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et d'autres diacides ou diamines peuvent être utilisés.

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés. Les additifs conformes à l'invention sont obtenues par polymérisation d'un mélange de monomères correspondant aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

R_1 , R_2 , R_3 , différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.
B représente les fonctions COOH , NH_2 ou OH .

Pour contrôler la viscosité en fondu de l'additif et limiter sa réactivité dans le mélange avec le polymère thermoplastique, la polymérisation est mise en œuvre en présence de

composés monofonctionnels, limiteur de la longueur des chaînes, selon les procédés connus de fabrication de polymères. Comme composés monofonctionnels, on peut citer les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnelles. Ainsi, l'acide acétique, l'acide propionique, le tritertiobutyle, la benzyl amine sont des composés préférés.

5

Avantageusement, la concentration pondérale des monomères de formule VIII dans le mélange de monomères est comprise entre 1 et 20 % en poids de l'ensemble des monomères, avantageusement entre 1% et 10%.

10

Des polyamides répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

15

Les polyamides thermoplastiques peuvent également être obtenus par polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par les monomères

20

diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

25

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolyesters.

La composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, des cires.

30

Les compositions de l'invention sont obtenues par mélange du polymère thermoplastique avec l'additif polymérique modifiant et éventuellement d'autres additifs connus pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc. de ces compositions. Les compositions de l'invention sont obtenues par mélange du polymère thermoplastique avec l'additif polymérique modifiant et éventuellement d'autres additifs connus pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc. de ces compositions.

jonc. Ce jonc est ensuite coupé pour obtenir des granulés de taille et poids désirés. Ces granulés sont utilisés et alimentés, après éventuellement un séchage, dans l'installation de filage et de fabrication des surfaces non tissées.

5 Toutefois, sans sortir du cadre de l'invention, il est également possible d'ajouter l'additif polymérique modifiant pur ou sous forme de solution concentrée dans un polymère hôte (mélange-maître), dans le polymère thermoplastique fondu juste avant l'alimentation dans la filière de filage du non-tissé.

10 Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondue à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la
15 nappe est réalisée par tous moyens connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments ni adhérence aux
20 parois métalliques de l'installation.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.

En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère présentant une
25 structure conforme à l'invention.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère
30 limitatif.

Exemple 1 comparatif

La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre
5 une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar
10 absolus est ensuite réglée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolus et est réglée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à
15 l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la
20 température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C.

Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un jonc, refroidi et granulé par coupe des joncs.

L'indice de viscosité du polymère A obtenu, déterminé à partir des granulés, est de
25 140 ml/g. Il est déterminé par la mise en œuvre de la méthode normalisée ISO EN 307. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume). Ce polymère est appelé polymère A..

Exemple 2 : fabrication d'un additif I conforme à l'invention

On fabrique un copolymère à base de polyamide 6,6 à partir de 240.2 g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

5 6 mg d'antimousse

12.945g de Jeffamine ED 600 (commercialisée par la société Huntsmann)

3.453g d'acide adipique.

0.345 g d'acide acétique.

10 Le polyamide est fabriqué selon le procédé standard de polymérisation comprenant une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation dans un réacteur autoclave agité, avec une phase d'environ 47 min de distillation sous un palier en pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C, une phase de décompression d'environ 36 min de 17,5 bars à 1 bar à température finale de 273 °C et une phase de finition d'environ 20 min pour laquelle la température finale est de 272 °C.

15 On obtient un copolymère à base de PA6,6 d'indice de viscosité de 73 ml/g

Exemple 3 : fabrication d'un additif II conforme à l'invention

On fabrique un copolymère à base de polyamide 6,6 à partir de 240.2g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

20 5 mg d'antimousse

0.6962g d'hexaméthylène diamine (solution dans l'eau à 32.4% en poids)

0.9216g d'acide adipique

0.345g d'acide acétique100%.

25

Le polyamide est fabriqué selon le procédé suivant dans un réacteur autoclave agité: une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation, avec une phase d'environ 47min de distillation sous un palier à une pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C. La polymérisation est continuée par une phase de décompression de 17.5 bars à 1 bar qui est interrompue à 10 bars afin d'introduire 18.5g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 2003 (commercialisée par la société Huntsmann) à 70% en poids dans l'eau, la température masse est maintenue à 260°C. Après cet ajout la décompression est achever, la phase de décompression dure environ 50 minutes, la température finale est de 272 °C. La phase de finition dure environ 20 min, la température finale est de 272°C.

35 On obtient un copolymère à base de PA6-6 d'indice de viscosité de 72 ml/g .

Exemple 4

Des essais de réalisation de fabrication de fibres ou fils ont été réalisés en utilisant le polymère A de l'exemple 1 sans additif conforme à l'invention et avec des concentrations différentes des additifs I et II décrits dans les exemples 2 et 3, comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous. Dans ces exemples l'additif I ou II est ajouté au polymère A dans une extrudeuse monovis et extrudé sous forme de jonc pour former des granulés par découpe des joncs, selon les techniques connues.

Les compositions ou polymère ainsi obtenus sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière comprenant 34 trous de 0,23 mm de diamètre. La vitesse de la composition dans les trous de filière est de 19,4 m/min. Les filaments sont refroidis en sortie de filière par une soufflerie d'air froid. Les filaments sont aspirés dans un système d'aspiration constitué par un pistolet de lancement habituellement utilisé dans les procédés de filage. Les filaments sont évacués de ce pistolet à une vitesse de 4000 m/min. Les filaments subissent un taux d'étirage de 200 environ.

Pour contrôler et déterminer si les filaments sortant du pistolet sont chargés électrostatiquement, le jet de filaments est dirigé verticalement sur la surface d'un carton incliné à environ 45° par rapport à la verticale. L'accrochage de filaments à la surface du carton et la répulsion des fils entre eux sont des indices de la présence de charges électrostatiques.

Le champ électrostatique présent à proximité du jet de filaments sortant du pistolet est également déterminé en positionnant un staticmeter (appareil commercialisé sous la dénomination Staticmeter model 212 par la société ELECTRO-TECH SYSTEMS Inc Glenside USA), à environ 3 cm (1 pouce) de l'axe du jet de filaments. Cet appareil est soit relié à la terre soit non relié. Des mesures sont effectuées dans les deux configurations.

L'absence de charges électrostatique se traduit par un champ électrostatique voisin de zéro.

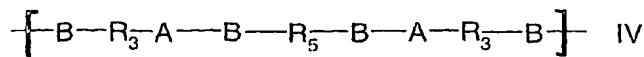
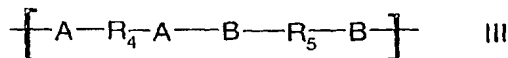
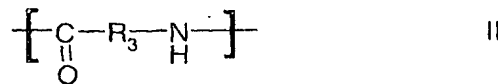
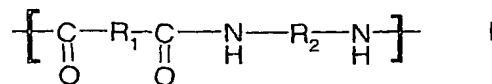
Les résultats obtenus avec les compositions de l'invention et un polyamide sans additif sont indiqués dans le tableau ci-dessous

Essai	Composition		Résultat Staticmeter kV/inch
	Polymère de base	Additifs polymérique modifiant (% en poids)	
4A comparatif	Polymère A de l'exemple 1		6 / 10
4B	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif de l'exemple 2	2 / 4
4C	Polymère A de l'exemple 1	2 % de l'additif de l'exemple 3	1 / 3
4D	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif de l'exemple 3	- 1 / 1.5
4E	Polymère A de l'exemple 1	8 % de l'additif de l'exemple 3	- 1.5 / 0.5

En outre, aucune adhérence aux parois métalliques ou à la surface du carton n'a été constatée pour les essais de l'invention contrairement à l'essai 4A comparatif.

Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments à partir d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce
- 10 que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend au moins un polymère thermoplastique et au moins un additif polymérique modifiant polymère comprenant au moins des unités récurrentes de formules générales suivantes :



15

Dans lesquelles :

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

20

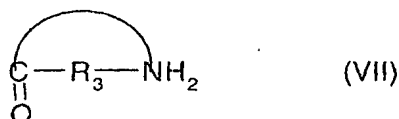
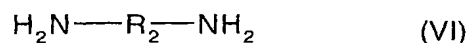
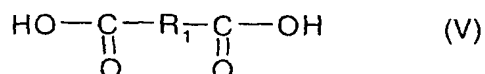
R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

5. 2. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments à partir d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend au moins un polymère thermoplastique et au moins un additif polymérique modifiant polymère comprenant au moins des unités récurrentes de formules générales suivantes :

5. 3. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments à partir d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend au moins un polymère thermoplastique et au moins un additif polymérique modifiant polymère comprenant au moins des unités récurrentes de formules générales suivantes :

Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

- 5 2. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 30 % de la composition totale.
- 10 3. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 15 % de la composition totale.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est obtenu par polymérisation des monomères de formules suivantes :



Dans lesquelles :

- 20 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

B représente les fonctions COOH , NH_2 ou OH ,

en présence d'un composé monofonctionnel limitateur de chaîne.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le limitateur de chaîne est choisi dans le groupe comprenant les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnels.
- 5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les composés monofonctionnels sont choisis dans le groupe comprenant l'acide acétique, l'acide propionique, le tritertiobutyle, la benzyl amine.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le monomère de formule VIII est présent à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 20 % dans le mélange de monomères de formules V et/ou VI et/ou et de monomères VIII.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 7 ou 8, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylilène diamine.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque .
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend des additifs choisis dans le groupe comprenant les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, les cires.
- 30

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est mélangé avec le polymère thermoplastique avant extrusion sous forme de jonc et découpe desdits jonc sous forme de granulés.
- 5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est mélangé avec le polymère thermoplastique avant introduction dans la filière de filage.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000125

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0400606
Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 2005 / 000 125

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

22 JAN 2004

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

69 INPI LYON <small>Réservé à l'INPI</small> REMISE DES PIÈCES DATE 0400606 LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 22 JAN. 2004		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES ESSON Jean-PIERRE Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon - BP 62 69192 SAINT FONTS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 04009			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	N°
			Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de surfaces non tissées			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Avenue Ramboz	
	Code postal et ville	69190	Saint Fons
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DE COPIES DATE 22 JAN 2004 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0400606 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 04009	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07046	
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 52	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 68	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suites», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i>		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous forme de
10 nappe.

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui consiste à mettre
15 en suspension des fibres dans un liquide contenant avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une surface collective pour réaliser une nappe qui est calandree et séchée pour former la surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé
20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le
25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La cohésion de cette nappe
30 peut être obtenue selon différents procédés tels que imprégnation par une résine ou par thermoliation. Dans ce cas, certains filaments sont fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.



Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques présentant des propriétés conductrices de l'électricité permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par le filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières présente une conductivité électrique volumétrique supérieure ou égale à 1.10^{-9} S/cm, de préférence comprise entre 5.10^{-9} S/cm et 5.10^{-8} S/cm.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filière dans le dispositif d'étirage pneumatique ou une convergence de plusieurs de ces filières dans un dispositif d'étirage pneumatique. Le procédé peut également comprendre une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières présente une conductivité électrique volumétrique supérieure ou égale à 1.10^{-9} S/cm, de préférence comprise entre 5.10^{-9} S/cm et 5.10^{-8} S/cm.

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique électriquement conductrice, les charges électrostatiques générées à la surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement.

Par polymère ou composition conducteur, il faut comprendre des polymères ou compositions qui présentent une structure ou des composants conférant une conductivité électrique plus élevée que celle des polymères ou compositions non modifiées. Toutefois, le niveau de la conductivité reste faible et permet notamment l'évacuation des charges électrostatiques qui peuvent se former lors de la mise en forme de ces polymères ou compositions.

Les polymères thermoplastiques convenables pour l'invention sont avantageusement des polymères thermoplastiques appartenant à la famille des polyamides et polyesters.

Comme polyesters convenables pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters conducteurs obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

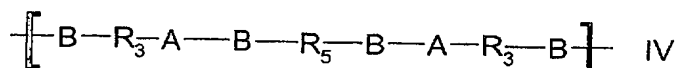
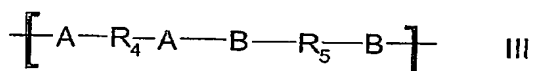
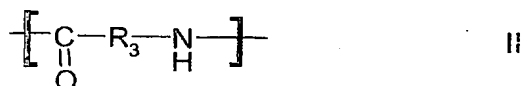
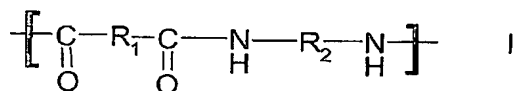
Comme polyamides thermoplastiques convenables pour notamment, le premier mode de réalisation l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines, ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels. Ces monomères présente avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère thermoplastique est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités récurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant d'obtenir une augmentation de la conductivité électrique des polyamides usuels tels que le polyamide 66 ou le polyamide 6.



Ainsi, le polymère thermoplastique du premier mode de réalisation de l'invention est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbonées aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement,

et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

L'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxyllène diamine ou leurs mélanges.

Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et d'autres diacides ou diamines peuvent être

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés.

5

Avantageusement, la concentration pondérale des unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de l'ensemble des unités récurrentes ou de la masse de polymère.

Des polyamides conducteurs répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

Les polyamides thermoplastiques conducteurs peuvent également être obtenus par polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par les monomères diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Dans ce premier mode de réalisation, la composition comprenant comme composant majoritaire ou unique, le polymère thermoplastique conducteur. Bien entendu, les additifs usuels peuvent être présents, comme les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, ou analogues.

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la composition à base de polymère thermoplastique comprend un polymère thermoplastique et un additif permettant d'améliorer la conductivité électrique de la composition. Cet additif comprend dans sa structure au moins une chaîne polyoxyalkylène. Cet additif sera appelé dans la suite du texte additif conducteur pour plus de clarté et de concision.



L'additif conducteur du second mode de réalisation est avantageusement, un composé constitué par au moins :

- Un bloc thermoplastique et
- Au moins un bloc polyoxyalkylène

5 Plus précisément ce composé comprend :

- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :

Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

10

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique

15

Ce composé conducteur est notamment décrit dans le demande de brevet internationale WO 03/002668.

Ainsi ce composé comprend un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyalkylène.

20

- le bloc de polymère thermoplastique comprend :

- une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

25

et/ou

- une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur

- le ou les blocs de polyoxyalkylène sont reliés à au moins une partie des extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :

30

- au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène

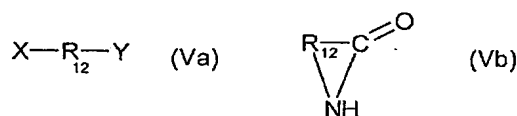
➤ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyalkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

Ce composé a dans un mode de réalisation préféré, une structure de polyamide étoile.

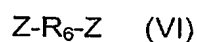
Ce polyamide étoile est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique

b) des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes :



c) le cas échéant des monomères de formule générale (VI) suivante :



dans lesquelles :

➤ Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

➤ R_{12} , R_6 représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

➤ Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

➤ Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

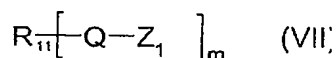
Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les brevets FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

5 Ce polyamide étoile peut également être obtenu par mélange en fondu, par exemple dans un système de mélange à vis sans fin, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

10 De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoile ou H du premier objet de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent
15 également être choisis parmi les composés représentés par la formule (VII) :



dans laquelle :

- R_{11} est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 20 ◦ Q est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z_1 représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical R_{11} est soit un radical
25 cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux R_{11} convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène
30 compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA

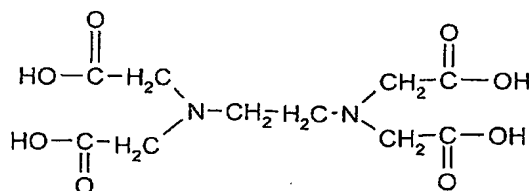
cyclohexadinonyl, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical Q est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

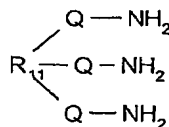
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z₁ est une fonction capable de former une fonction amide.

A titre d'exemple de composés polyfonctionnels, on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux. Ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T[®] par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- R₁₁ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,

- Q représente un radical polyoxyéthylénique.

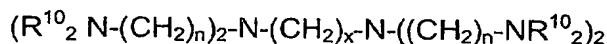
Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le brevet US 5346984, dans le brevet US 5959069, dans la demande de brevet WO9635739, dans le brevet EP 672703.

On cite plus particulièrement les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les



trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule :



dans laquelle

R^{10} est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^7_2$ où

R^7 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^8_2$ où

R^8 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^9_2$ où

R^9 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NH_2$,

n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6 bornes incluses, de préférence compris entre 2 et 4 bornes incluses, en particulier égal à 2. Chaque radical R^{10} peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R^{10} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NH_2$.

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci, on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphthyle, anthracényle, biphenyle et triphenyle, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des téthrothiafulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque et 2,5-diamine TACT.

Selon un mode préférentiel de réalisation, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

5 Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoilées ou H de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Dans ce second mode de réalisation de l'invention, la composition comprend comme composants essentiels un polymère thermoplastique usuel tel qu'un polyamide, polyester, 10 et un additif conducteur tel que décrit ci-dessus. La concentration pondérale de cet additif dans la composition est avantageusement comprise entre 0,5 et 5% en poids de la composition.

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, 15 le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolyesters.

Comme indiqué précédemment pour le premier mode de réalisation, la composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les 20 matifiants, les nucléants.

Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondue à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets 25 américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la nappe est réalisée par tous moyen connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles 30 entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.



En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère à caractère conducteur conforme à l'invention.

5

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère limitatif et au vu de la figure unique qui représente le dispositif pour déterminer le

conductivité volumique des fils.

10 Exemples 1

Ex 1a comparatif

La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g
15 d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar absolus est ensuite régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de
20 concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolus et est régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel
25 atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C.

30 Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un filon, refroidi et granulé par coupe des filons.

Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume).

5 **Ex 1b**

La fabrication d'un copolyamide conducteur conforme au premier mode de réalisation de l'invention est réalisée en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1a en ajoutant en plus, 3,57 g de poudre d'acide adipique pur au mélange initial de Sel Nylon et 77.59 g d'une solution aqueuse de JEFFAMINE ED 2003 ou XTJ – 502 à 70 % en poids lorsque la
10 température du mélange réactionnel atteint une valeur de 260°C pendant la phase de décompression. Par ailleurs, la durée de la phase de finition est de 45 minutes.

L'indice de viscosité du copolymère obtenu déterminé selon la méthode décrite à l'exemple 1a est de 139 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 77 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant
15 trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère B obtenu contient 2% en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

Ex 1c

20 Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 1b en introduisant dans ce cas 8,93 g de poudre d'acide adipique pur et 193,98 g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 2003 XTJ – 502 à 20 % en poids.

L'indice de viscosité du polymère est de 125 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 50 et 85 meq/kg par potentiométrie en milieu
25 solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère C obtenu contient 5 % en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE



Exemples 2

Ex 2a synthèse de l'additif conducteur

5

La réaction est effectuée dans un autoclave de 7.5 litres. 1116,0 g d'epsilon-caprolactame (9,86 mol), 57,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,27 mol), 1826,4g de JEFFAMINE® M2070 (0,82 mol), 1,9 g d'ULTRANOX® 236 et 3,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont introduits dans le réacteur.

10 L'autoclave est purgé avec de l'azote sec. Le réacteur est maintenu sous un léger balayage d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20°C à 200°C. La température du milieu réactionnel est ensuite portée à 250°C. Cette température est alors maintenue jusqu'à la fin de la réaction. Après 1 heure de palier dans ces conditions, le système est
15 progressivement mis sous vide pour atteindre une pression de 5 mbar, puis maintenu sous vide pendant une heure supplémentaire. Le polymère est coulé hors du réacteur dans un moule.

L'analyse thermique différentielle montre que le polymère obtenu présente un pic de fusion à 205°C.

20 La caractérisation en chromatographie d'exclusion stérique (éluant : diméthylacétamide/ 0,1% LiBr) permet de déterminer la masse moléculaire en poids Mw et en nombre Mn du polymère (masses exprimées par rapport à des étalons polystyrène):

Mw = 15 520 g/mol

Mn = 10 960 g/mol.

25 Les dosages de groupements terminaux montrent une teneur en fonctions acide résiduelles de 16,8 méq/kg et en amine de 1,9 méq/kg.

La RMN ¹H (Bruker 300MHz) d'une solution dans un mélange 1/1 masse d'acide trifluoroacétique deutéré et de chloroforme deutéré montre une teneur résiduelle en caprolactame nulle (non détectable) et un degré de polycondensation moyen du bloc PA6
30 de 8.4 par branches de l'étoile.

Ex 2b

Le mode opératoire décrit à l'exemple 1b est reproduit. Toutefois, l'acide adipique pur en poudre n'est pas introduit. Par ailleurs, en lieu et place de la solution de Jeffamine ED 2003, on introduit dans ce cas 271,2 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids de l'additif

5 conducteur préparé selon l'exemple 2a. Le temps de finition est de 15 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 149 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 39 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

10 La composition D ainsi préparée contient 2% en poids d'additif conducteur.

Ex 2c

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 2b en introduisant dans ce cas 678 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'additif conducteur fabriqué

15 selon l'exemple 2a. Le temps de finition est limité de 10 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 152 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 40 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

20 La composition E ainsi préparée contient 5% en poids d'additif conducteur.

Exemple 3

Les compositions ou polymères A, B, C, D, E fabriqués aux exemples 1a, 1b, 1c, 2b et 2c sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière à une

25 vitesse de 450 m/min et un débit massique de 430 g/h pour former des filaments de titre 12 dtex et rassemblés pour former des fils comprenant 14 filaments. Les fils sont étirés sur un banc d'étirage selon un rapport d'étirage égal à 3,5 pour conduire respectivement aux fils notés 3a, 3b, 3c, 3d et 3e.

30 La conductivité volumique de ces fils est mesurée suivant le protocole suivant :

La mesure de Conductivité Volumique de fils textiles s'effectue selon la méthode de mesure dite '2 points'. Plusieurs fils sont disposés en parallèle sur une longueur donnée entre des plots conducteurs selon le schéma représenté à la figure 1 annexé.



La mesure est effectuée entre deux plots 1 en acier distants de 20 mm. Le nombre d'aller retour des fils est généralement de 5, soit 10 rangées de fils au total (ce qui correspond exactement à 100 filaments, 1 fil étant constitué de 10 filaments élémentaires). Au préalable, la mesure du diamètre du fil étudié est effectuée à l'aide d'une binoculaire, sa longueur exacte étant mesurée au pied à coulisse.

Les mesures sont effectuées sur un conductimètre KEITHLEY 617, avec une tension appliquée de 100 Volts, dans des conditions de température de 20°C et d'humidité relative de 50%.

La résistance électrique volumique est obtenue en lecture directe sur l'appareille.

La **Résistivité Volumique** ρ (unité : $\Omega \cdot \text{cm}$) est déduite de la mesure précédente en appliquant la relation suivante :

$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}{4 \cdot e}$$

Où : R = Résistance électrique volumique (Ω)

d = Diamètre du fil (cm)

n = Nombre total de fils

e = distance entre les plots (cm)

Enfin, la **Conductivité Volumique** σ (unité : $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est exactement l'inverse de la Résistivité Volumique.

Les valeurs de conductivité volumique trouvées pour ces différents fils sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

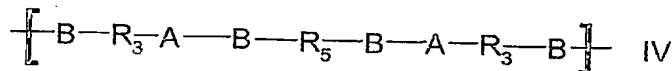
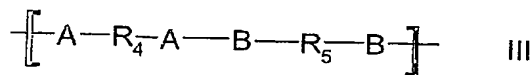
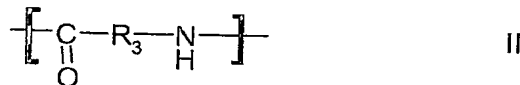
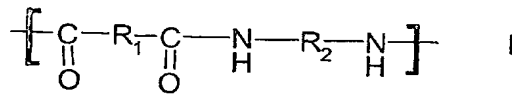
Composition	FIL	CONDUCTIVITE VOLUMIQUE (S/cm)
A	3a	$0,1.10^{-9}$
B	3b	$1,6.10^{-9}$
C	3c	$19,5.10^{-9}$
D	3d	$1,5.10^{-9}$
E	3e	$1,8.10^{-9}$

5 Lorsqu'ils sont filés par un procédé de filage/étirage direct par aspiration pneumatique pour la fabrication de nappes non tissées, les polymères B et E permettent d'obtenir un comportement satisfaisant des filaments par comparaison avec un comportement de répulsion des filaments obtenu par filage du polymère A pendant l'étape de dépose des filaments en nappe sur une surface support, après le dispositif d'étirage pneumatique.



Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une
alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune
plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage
10 pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce
que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières
présente une conductivité électrique volumique supérieure ou égale à 1.10^{-9} S/cm.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique de la composition est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant
aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

- 20 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ différents ou identiques représentant des chaînes hydrocarbures
aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 11 atomes de
carbone.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement

Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

5

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend un additif conducteur constitué par au moins :
- Un bloc thermoplastique et
 - Au moins un bloc polyoxyalkylène

10

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif conducteur comprend:
- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :
 - Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

15

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

20

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémités réactives du bloc de polymère thermoplastique

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la liaison entre les blocs de polymère thermoplastique sont :

25

- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène

et/ou

30

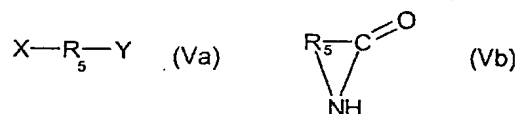
- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs



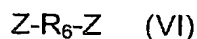
de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes :



- le cas échéant des monomères de formule générale (VI) suivante :



dans lesquelles :

Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

R₅, R₆ représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

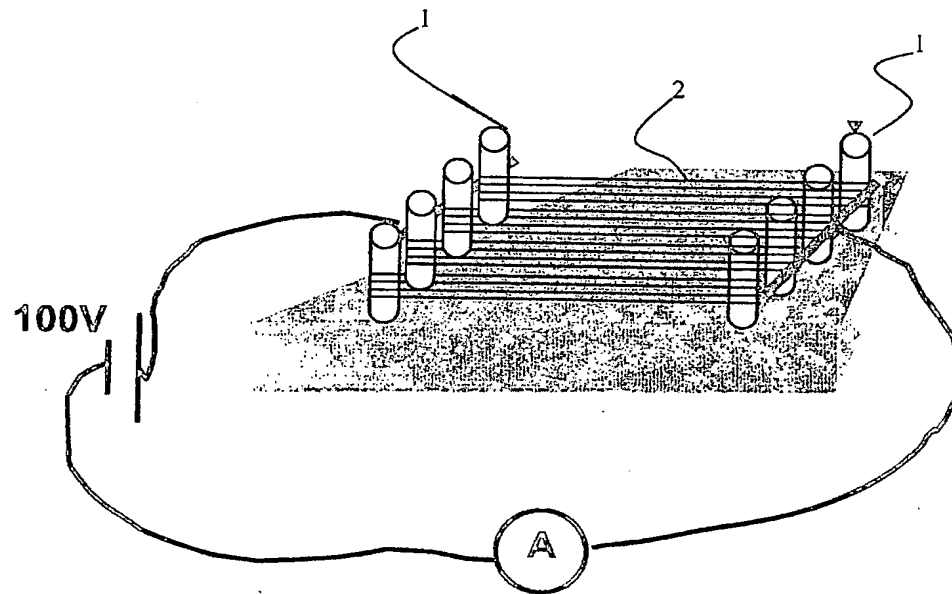
7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3 à 6, caractérisé en ce que la concentration pondérale en additif conducteur dans la composition est comprise entre 0.5 % et 5 % en poids de la composition.

8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration pondérale d'unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de polymère conducteur.
- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 8, caractérisé en ce que les unités récurrentes de formule III et IV proviennent de la réaction entre un monomère polyoxyalkylène comprenant deux fonctions terminales réactives avec un monomère diacide ou un lactame.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 8 ou 9, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylène diamine.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.



FIG 1

5





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		ORA/JPE/R 04009	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		04 00606	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de surfaces non tissées			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-FONS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BORDES	
Prénoms		Bertrand	
Adresse	Rue	39, rue du Lieutenant Colonel Prévost	
	Code postal et ville	69006	Lyon
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DURAND	
Prénoms		Roland	
Adresse	Rue	335 rue Garibaldi	
	Code postal et ville	69007	Lyon
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		HELFT	
Prénoms		Matthieu	
Adresse	Rue	8, rue du Perron	
	Code postal et ville	69600	Oullins
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Pierre ESSON 27-04-2004			



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis. rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2 / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		ORA/JPE/R 04009	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		04 00606	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de surfaces non tissées			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-FONS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		VERGELATI	
Prénoms		Caroll	
Adresse	Rue	Lieu-dit " Villeneuve "	
	Code postal et ville	38118	Saint Baudille de la TOUR
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Date et signature(s) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU TITULAIRE			